

O SISTEMA CAO- $\text{UO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$: CONSIDERAÇÕES MINERALÓGICAS

*D.Atencio*¹

*L.S.Osako*²

Vários fosfatos hidratados de urânio e cálcio foram descritos na literatura: autunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$; meta-autunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$; pseudo-autunita, $(\text{H}_3\text{O})_4\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?); fosfuranilita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (?); furcalita, $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; composto I de Blinkoff, $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (?); ningyoíta, $\text{Ca}_2\text{-X U}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $x < 1$; trisamita, $(\text{Ca,U})(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e lermontovita, $(\text{U,Ca})_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (?).

Atualmente, nenhum dado estrutural é disponível para pseudo-autunita, lermontovita e o composto I de Blinkoff. Trisamita é provavelmente isoestrutural a rabdofânio-(Ce), rabdofânio-(La) e brockita: o arranjo geral pode ser descrito como colunas construídas alternadamente por íons Ca^{2+} (ou U^{4+}) e $(\text{PO}_4)^{3-}$, extendendo-se ao longo do eixo c, cada coluna estando ligada a outras quatro colunas vizinhas; ningyoíta tem estrutura semelhante.

Autunita e meta-autunita possuem camadas do tipo $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$; entre as camadas, colocam-se moléculas de água e átomos de cálcio. O mineral autunita é o mais bem estudado e seu análogo sintético é conhecido. Sob o nome meta-autunita, distinguem-se dois compostos. Um deles é conhecido tanto natural quanto sinteticamente ("meta-autunita I") e a fórmula atribuída é $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$. O segundo é a "meta-autunita II", obtida por aquecimento de meta-autunita I, e supostamente não ocorre na natureza. Sua fórmula é $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0\text{-}2\text{H}_2\text{O}$. A pseudo-autunita é um mineral imperfeitamente descrito e ainda não foi obtido artificialmente.

Fosfuranilita é muito similar a furcalita. Os parâmetros de cela unitária são os mesmos para os dois minerais. Os padrões de difração de raios X diferem apenas por extinções

¹Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, USP.

²Bolsista de Iniciação Científica CNPq, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, USP.

sistemáticas. O primeiro estudo da estrutura cristalina da fosfuranilita tem pouco valor, pois o mineral estudado apresentava 3,0% Pb e 1,5% Ca, tratando-se na realidade, de provável renardita com cálcio. Além disso, o valor final de R foi de 15,7% e nenhum íon oxigênio foi localizado. Dois outros trabalhos de estudo da estrutura cristalina da fosfuranilita foram levados a efeito recentemente. Um deles obteve como resultado a fórmula $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $R = 8,9\%$, enquanto o outro resultou na fórmula $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $R = 3,6\%$. Este último trabalho parece refletir com maior fidelidade a composição química da fosfuranilita, demonstrando que, na pesquisa anterior, o átomo de potássio foi tomado como um átomo de oxigênio. Assim sendo, o potássio seria essencial à estrutura da fosfuranilita. A estrutura consiste de camadas de grupos fosfatos conectados com bipirâmides hexagonal, pentagonal e tetragonal, centradas em átomos de urânio. Os átomos de Ca e K são localizados em canais na rede de fosfato e urânio, juntamente com as moléculas de água, com distribuição estatística de átomos de cálcio em duas posições simetricamente relacionadas. Por outro lado, existe menção na literatura antiga sobre obtenção de fosfuranilita a partir de experimentos onde não foi introduzido potássio.

O mineral furcalita teve sua estrutura cristalina estudada recentemente, apresentando aspectos semelhantes à fosfuranilita. A estrutura consiste de camadas $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_n$, paralelas a (010), conectadas por íons Ca e H_2O . Os poliedros de coordenação são: para U(1), bipirâmide hexagonal; para U(2) e U(3), bipirâmides pentagonais; para Ca(4) e Ca(5), prisma trigonal monoencapuzado e dodecaedro triangulado, respectivamente; e para P(6) e P(7), tetraedros. Este mineral não foi ainda obtido em trabalhos de síntese.

Com o objetivo de solucionar os problemas mencionados, estão sendo efetuados experimentos de síntese, com a mistura de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em sistemas aberto e fechado. O estudo de tais compostos permitirá a comparação de suas propriedades com aquelas observadas para compostos de ocorrências naturais, sempre obtidos em pequena quantidade e, na maioria das vezes, em cristais microscópicos ou em massas anedrais.